

JPAB

CLIPPEDIMAGE= JP402233138A

PAT-NO: JP402233138A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02233138 A

TITLE: DEODORIZING SHEET

PUBN-DATE: September 14, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOMATSU, YOSHIHIRO

HARADA, MASASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOSOH CORP

N/A

APPL-NO: JP01052158

APPL-DATE: March 6, 1989

INT-CL_(IPC): B01J020/18; A61L009/16 ; B01D053/34 ; B01J020/28

US-CL-CURRENT: 424/443

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a deodorizing sheet having a fast-acting property and a lasting property by incorporating zeolite exchanged with a metal ion selected from Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Al and Sn in a sheet material.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing one or more kind of a metal ion

selected from Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Al and Sn is brought into contact with

zeolite to prepare ion exchanged zeolite. At this time, an ion exchange ratio

is set so that the content of the metal ion such as Zn or the like is pref.

0.01wt.% or more and more pref. 0.1wt.% or more. A means uniformly dispersing

and containing Zn-zeolite or the like in a sheet material being a fibrous

material such as paper or a nonwoven fabric is adapted to form a deodorizing

sheet. The amount of ion exchanged zeolite contained in the obtained

deodorizing sheet is pref. 0.01-90wt.%.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-233138

⑤Int.Cl.⁵

B 01 J 20/18
 A 61 L 9/16
 B 01 D 53/34
 B 01 J 20/28

識別記号

116

D 6939-4G
 D 7305-4C
 J 8822-4D
 Z 6939-4G

庁内整理番号

⑩公開 平成2年(1990)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

④発明の名称 脱臭シート

②特 願 平1-52158

②出 願 平1(1989)3月6日

③発明者 戸松 嘉浩 山口県新南陽市大字富田2575番地
 ③発明者 原田 雅志 山口県新南陽市大字富田972番地
 ③出願人 東ソー株式会社 山口県新南陽市大字富田4560番地

明細書

ン類等の酸性悪臭ガスの除去に対して有効な吸着剤を含有する脱臭シートに関する。

〔従来の技術〕

吸着剤を含有する脱臭シートとしては、活性炭紙、ゼオライトを含有させたもの（特開昭57-108137号公報）、結晶性オルソリン酸アルミニウムを含有するシート（特開昭59-95931号公報）、含水珪酸マグネシウム粘土鉱物をセルロース繊維に含ませたもの（特開昭61-136436号公報）、セビオライトを紙状に成形したもの（特開昭63-224734号公報）などが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前記脱臭シートに含まれる吸着成分は、脱臭性能が必ずしも十分でない。

例えば、結晶性オルソリン酸アルミニウムは、アンモニアに対しては比較的良好な脱臭性能を示すが、アンモニア以外の臭気成分に対する脱臭性能が十分でない。活性炭は、アンモニア等の塩基性の臭気成分を効果的に吸着除去するこ

1 発明の名称

脱臭シート

2 特許請求の範囲

- (1) Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, A 1 及び Sn の中から選ばれた一種以上の金属イオンでイオン交換されたゼオライトを含有していることを特徴とする、脱臭シート。
 (2) イオン交換されたゼオライトの含有量が 0.1 ~ 90 wt % である、請求項(1)記載の脱臭シート。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、一般家庭、自動車内、人体等から発生する臭気成分、とくにアンモニア、アミン類等の塩基性悪臭ガスや硫化水素、メルカプタ

とができない。また、色が黒色であり、不潔感或は嫌悪感を醸すために、家庭用または衛生関連用等人目に触れる場所や清潔感を要求される用途に対しては最適とはいえない。現在その色を隠すために、しかたなく何層もの紙で覆っている。

天然ゼオライトや珪酸マグネシウム鉱物（セピオライト）は、アンモニアやトリメチルアミン等の塩基性臭気成分に対しては、比較的良好な脱臭性能を示すが、硫化水素やメチルメルカプタン等の酸性臭気成分に対しては全く脱臭性能を示さない。従って、化学消臭剤などと組合せて使用しなければ、脱臭シートとしての十分な性能を發揮しない。

そこで、本発明者らは、このような欠点のない、即ち各種の臭気成分に対して即効性・持続性のある優れた脱臭能力示す吸着剤を含む脱臭シートを提供することを目的として鋭意研究を重ねた。

[課題を解決するための手段および作用]

分子を細孔内部に捕捉することができる。また、結晶内部の陽イオンによって形成された静電場の影響により、極性分子や分極性分子を選択的に吸着する。

一方、悪臭の原因となる悪臭物質のほとんどは、その分子量が200以下の分子である。従って、分子の大きさのみから判断すると、ゼオライトの細孔は悪臭物質を十分に捕捉することが可能なはずである。しかし、実際には悪臭物質が存在している大気中には水分が含まれており、ゼオライトはこの極性分子である水分子を選択的に吸着し、悪臭物質をよく吸着しない。このことは、ゼオライト自体が親水性であり、親水性でない悪臭物質はゼオライトに吸着されにくいためであると理解される。

また、ゼオライトは、無構造薬用ビルダーなどの用途などに使用されるようにイオン交換能を有しており、ゼオライト中のイオンは容易に他の各種金属イオンとイオン交換される。

そこで、本発明者は、Zn等一ゼオライトを

本発明者らは、すでに金属でイオン交換したゼオライトが各種悪臭物質に対して高い吸着性を示し、脱臭剤として優れた性能を有することを見いだした（特願昭63-308789）。なかでも、Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Al及びSnの中から選ばれた1種以上の金属（以下、Zn等という）イオンでイオン交換したゼオライト（以下、Zn等一ゼオライトという）は、脱臭剤としてとくに優れている。このZn等一ゼオライトをシートに含有させることによって、優れた脱臭性能を示し、白色あるいは淡色であり、かつ安定で、安価な脱臭シートを得ることができた。

以下、その詳細について説明する。

ゼオライト、すなわち金属イオンとしてアルカリ金属またはアルカリ土類金属のみを含む結晶性含水アルミニウム酸塩は、他の鉱物に見られない非常に大きな空洞や孔路を有している。これらの細孔の大きさは、ゼオライトの種類によってことなるが、通常3~9Åであり、種々の

シートに含有させた、即ち、担持あるいは添着ではなくイオン交換によりZn等の金属イオンをゼオライトの細孔内に固定化し、シートに含有させることを考えた。

Zn等一ゼオライトの製造原料としては、天然あるいは合成ゼオライトのいずれでもよく、悪臭物質を吸着できる細孔（3~9Å）を有しておればいかなる構造のものをも使用することができる。天然ゼオライトとしては、クリノブチロライト型、モルデナイト型、チャバサイト型などが一般的に知られており；また、合成ゼオライトとしては、A型、フォージャサイト型（X型、Y型）、L型、モルデナイト型、ZSM-5型等が工業的に製造されており、いずれもZn等一ゼオライトの原料として好適に使用される。ゼオライトは周知のごとく分子ふるい効果を示すので、分子径の大きい臭気成分も含む悪臭に対しては、細孔径の大きいフォージャサイト型、L型等が好適に使用される。

アンモニア、アミン類等の塩基性の臭気成分

に対しては、Zn等のいずれの金属イオンでイオン交換したものも有効に作用する。また、硫化水素、メルカプタン類等の酸性の臭気成分に対しては、Fe, Ni, Cu, Zn等でイオン交換したゼオライトが好適に使用される。従って、Fe, Ni, Cu, Zn等でイオン交換したゼオライトは、塩基性、酸性いずれの臭気成分を有するものにも適用することができ、汎用性が高い。

ところで、我々の身近にある臭気成分は、発生場所やその物質により多岐にわたっているので、上記の塩基性及び酸性成分だけとは限らない。例えば、低級脂肪酸や低級脂肪酸エステルも含まれている。これらをも含む悪臭ガスに適用するには、Zn等-ゼオライトを他の脱臭剤、例えばSiO₂/Al₂O₃モル比3.0以上のゼオライト(特願昭63-249763)などと組み合わせて使用すればよい。

ゼオライトのイオン交換は、常温で各種金属イオン水溶液と接触させることによって容易に

う解または離解の工程でZn等-ゼオライトを担体として添加させることによって、シート材料中にZn等-ゼオライトを均一に分散させたものをうることもできる。しかし、最終的にシートにZn等-ゼオライトが分散含有されるのであれば、いかなる方法でもよい。

Zn等-ゼオライトの含有量が少ないと充分な脱臭性能が得られず、また含有量が多すぎるとその含ませ方のいかんにかかわらず一般にシートの柔軟性が失われるためには、使用条件によって適切な含有量を決めなければならぬ。従って、使用される条件によっても変わるが、脱臭シートに含有されるZn等-ゼオライトの量は全量の0.1~9.0wt%の範囲であり、通常1.0~7.0wt%の範囲が適当である。

シートに含有させるZn等-ゼオライトの粒子径は、0.2~500μのものが使用される。一般に、合成ゼオライトの製造においてえられるゼオライト凝集物の粒子径は、通常約100μ以下であるので、それをそのままイオン交換

達成される。もっとも、この処理によってすべてのイオンを交換することは不可能であるが、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが残存していても、本発明の脱臭シートに充分使用しうる。そのイオン交換率は、Zn等の金属イオンが0.01wt%以上、とくに0.1wt%以上含まれるようにするのがよい。

Zn等-ゼオライトを保持させるシート材料としては、紙、不織布などの繊維質材料を好適に用いることができる。

本発明の脱臭シートの態様としては、Zn等-ゼオライトをシート材料に均一に分散含有させたもの、シート材料の間にZn等-ゼオライトを挟んだもの、シート材料の表面にZn等-ゼオライトを塗布したものなどをあげることができる。たとえば、Zn等-ゼオライトを塗被料として紙、不織布その他のシート材料に塗工する方法: これらシート材料をZn等-ゼオライトスラリーに浸して含浸させる方法などがある。紙をシート材料とする場合は、パルプのこ

してシートに含ませるだけで本発明の脱臭シートとなる。とくに平滑性が要求される場合には、その粒子径が小さくなければならず、その場合には凝集物の粒子径が0.2~5μとなるような条件で合成すればよい。

【発明の効果】

本発明の脱臭シートは、ゼオライトの骨格およびイオン交換によって導入されたZn等の金属イオンが悪臭物質に特異的に作用し、悪臭物質を含むガス中から悪臭物質のみを効率的に捕捉し、無臭化する。一旦捕捉された悪臭物質は、容易に脱離せず、ゼオライトに固定化される。このため他の脱臭シートよりも強力かつ瞬時に悪臭物質を除去することができる。

また、本発明の脱臭シートは、白色または淡色であり、嫌悪感あるいは不潔感を醸すことがない。さらには、金属イオンとして、Cu, Zn, Fe等を選択することによって、悪臭物質の捕捉量の増加とともに暗色に変化させることができる。その結果、脱臭剤自体がインジケ

ーターとなり、脱臭シートの能力低下をしめし、その取り替え時期を知ることが出来る。

さらに、本発明の脱臭シートは、悪臭ガス中に水分が含まれた状態でもその性能を発揮する。

従って、本発明による脱臭シートは、その性能より、例えば、壁紙、障子紙、靴の中敷等の一般家庭用、自動車内の臭い、衛生関連用品等の人体から発生する臭い等の除法など広範囲にわたる応用が可能となる。

[実施例]

以下に、この発明の具体例を示す。

<ゼオライトの金属イオン交換>

Y型、L型及びモルデナイト型のゼオライトに純水を加え、固形分濃度20wt%のスラリーとした。このスラリーに硫酸銅、硫酸コバルト及び硫酸亜鉛を添加し、室温で30分間混合することによって、ゼオライトの金属イオン交換を行った。このスラリーを濾過し、SO₄²⁻イオンが検出されなくなるまで水洗し、100℃で数時間乾燥を行い、さらに相対湿度80%の

雰囲気下で一晩放置することによって、水和状態の金属イオン交換ゼオライトを得た。

これらに使用したゼオライトは、以下のとおりである。

Cu-Y及びCo-Yは、人工的に合成したナトリウムY型ゼオライトを各々硫酸銅及び硫酸コバルトでイオン交換したものである。

Cu-Mは、人工的に合成したナトリウムモルデナイト型ゼオライトを硫酸銅でイオン交換したものである。

Zn-Lは、人工的に合成したカリウムL型ゼオライトを硫酸亜鉛でイオン交換したものである。

これらの金属イオン交換ゼオライトを本発明の脱臭紙填料として使用した。

表1にそれぞれ、原子吸光法により求めたSiO₂/Al₂O₃モル比、金属含有量及び含水率を示した。

表1

| 填料 | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ モル比 | 金属含有率 (wt%) | 含水率 (wt%) |
|------|--|----------------|--------------|
| Cu-Y | 5.5 | 2.8 | 25 |
| Co-Y | 5.5 | 2.7 | 25 |
| Zn-L | 6.1 | 1.7 | 14 |
| Cu-M | 10.7 | 4.0 | 13 |

<他の填料>

本発明の脱臭シートと比較するため、以下の吸着剤を填料としたシートを作成した。

合成ゼオライトとしては、ナトリウムY型ゼオライト（表では、Na-Y）を使用した。

天然ゼオライトとしては、クニミネ工業社製のモルデナイトをメノウ乳鉢で粉砕したもの（表では、クニミネ）を使用した。

粘土鉱物としては、纖維性をもつたケイ酸マグネシウム鉱物のセピオライト（昭和鉱業社製の商品名「エードプラス」）を600℃で20

分間焼成したもの（表では、セピオライト）を填料として使用した。

<脱臭シートの作成>

ティッシュペーパー（十條キンバリー社製の商品名「クリネット」）10gと純水490gを拌散し、家庭用ジューサーミキサー（東芝社製 MX-294G型）で20分間離解させた。その後、流水で20℃まで冷却し、填料10gと糊剤（カルボキシメチルセルローズ）0.3gを添加し、さらに家庭用ジューサーミキサーで20分間混合と離解をおこなった。このようにして得たパルプスラリー2.40gを拌取り300mm×450mmのステンレス製バットに均一な厚さになるように展開し、120℃で約4時間乾燥した。乾燥終了後、バットから紙を剥離して脱臭シートをえ、脱臭性能測定用のサンプルとした。

使用例1～4、比較例1～3

100mgの脱臭シートを内容積6.2mlの三角フラスコにいれ栓をする。9.68vol%の

表4 メチルメルカプタンの吸着性能

| | 填料の種類 | 吸着時間 | | |
|-------|--------|-------|------|------|
| | | 2分 | 12分 | 30分 |
| 使用例9 | Cu-Y | 444 | N.D. | N.D. |
| 使用例10 | Cu-M | 8100 | 118 | N.D. |
| 比較例7 | Na-Y | 30200 | 2951 | 2848 |
| 比較例8 | セビオライト | 30477 | 3042 | 3038 |
| 比較例9 | クニミネ | 30455 | 3039 | 3031 |
| ブランク | - | 30099 | 3051 | 3039 |

以上、比較例であるNa-Y、セビオライトおよびクニミゼオライトを含む脱臭シートは、アンモニア及びトリメチルアミンに対して若干吸着能を示すが、メチルメルカプタンを全く吸着しない。それに対し、本発明による使用例では、いずれの臭気成分に対してもよく吸着し、短時間で脱臭することができる。

特許出願人 東ソー株式会社